

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 840**

21 Número de solicitud: 201630359

51 Int. Cl.:

C03C 8/02

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

23.03.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.10.2017

Fecha de concesión:

30.07.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

06.08.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070119

73 Titular/es:

**TORRECID, S.A (100.0%)
Ctra. Castellón s/n.
12110 Alcora (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**RUIZ VEGA, Óscar y
SANMIGUEL ROCHE, Francisco**

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **COMPOSICIÓN CERÁMICA CON EFECTO METÁLICO Y PROCEDIMIENTO DE APLICACIÓN**

57 Resumen:

Una composición cerámica que comprende polvo de Si metal, partículas de frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185°C y 1300°C y una parte líquida, para obtener efectos metálicos en soportes cerámicos tras un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 1000°C y 1280°C. Esta composición evita la sedimentación o disgregación de las partículas metálicas cuando se encuentran en una suspensión líquida así como su oxidación después de la cocción.

ES 2 638 840 B1

COMPOSICIÓN CERÁMICA CON EFECTO METÁLICO Y PROCEDIMIENTO DE APLICACIÓN

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se enmarca en el campo de las composiciones cerámicas que proporcionan efectos metálicos en soportes cerámicos una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 1000 °C y 1280 °C.

10 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

La obtención de efectos metálicos en los productos cerámicos para pavimento y revestimiento constituye una tipología de producto de gran interés por las posibilidades estéticas que ofrece.

15 En este sentido en el estado de la técnica anterior a la presente invención existen formulaciones de tintas basadas en metales preciosos (Au, Ag, Pd, Pt, Ti, etc.) que permiten obtener los efectos metálicos dorado, plateado y lustre. Estas tintas se aplican mediante distintas tecnologías de impresión como serigrafía, tal y como se describe en la patente US6355714B1, o inyección de tinta, como se divulga en la solicitud de patente
20 WO2014037597A1. Sin embargo este tipo de composiciones, además de su elevado precio que impide una producción masiva, únicamente desarrollan el efecto metálico cuando se aplican sobre productos cerámicos de tercer fuego, es decir, sobre soportes cerámicos esmaltados que han sido previamente cocidos. Además la cocción está limitada a temperaturas inferiores a 1000 °C.

25

En el estado de la técnica el desarrollo de efectos metálicos también se aborda sin el uso de metales preciosos como es el caso de la patente ES2161193 que describe una formulación de esmalte para monococción basada en un contenido en P_2O_5 comprendido entre 7% y 27%. Sin embargo estos esmaltes presentan un elevado coeficiente de dilatación térmica lo que provoca fácilmente defectos como grietas o curvaturas después
30 de la cocción así como una baja resistencia química.

35

Por su parte la solicitud internacional de patente WO2006136610A2 divulga materiales para la aplicación sobre soportes cerámicos basados en partículas de polvo atomizado de Fe, Ni, Co, Cu o mezcla de ellos, con un tamaño de partícula comprendido preferentemente entre 50 micrómetros y 150 micrómetros. Estos materiales se suelen aplicar en suspensión líquida (agua o glicoles) junto con materiales habitualmente

utilizados en cerámica, encontrándose el polvo metálico en una concentración comprendida entre 35% y 95% respecto del total de sólidos. Sin embargo estos polvos metálicos se caracterizan por tener una elevada densidad, en torno a 7 g/cm^3 o más, lo que provoca que, al combinarlos con los materiales cerámicos utilizados habitualmente, que tienen una densidad inferior a 3 g/cm^3 , se produzcan disgregaciones una vez preparada la suspensión líquida y, por lo tanto, la sedimentación de los polvos metálicos. Asimismo la necesidad de emplear los polvos metálicos en forma atomizada incrementa el coste y reduce las posibilidades de aplicación. Finalmente la solicitud internacional de patente WO2006136610A2 también protege el uso de atmósfera de nitrógeno en la fase de enfriamiento del proceso de cocción para evitar la tendencia de los polvos metálicos a oxidarse y por lo tanto a no obtenerse el efecto metálico, aumentando la complejidad del proceso.

Dentro del estado de la técnica se enmarca también la solicitud de patente ES2235650 donde se protegen formulaciones cerámicas con efecto metálico basadas en cualquier metal o mezcla de metales o aleación de metales inoxidables con un punto de fusión superior a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ y una granulometría inferior a 100 micrómetros, siendo especialmente adecuadas para los fines de dicha invención, las aleaciones de Cr-Ni base Fe. Sin embargo los metales o mezcla de metales o aleaciones de metales inoxidables presentan varias limitaciones. Una es la facilidad de oxidación como consecuencia de su reactividad con el esmalte y del proceso de cocción. La otra es nuevamente una elevada densidad que provoca su sedimentación cuando se aplican en suspensión líquida. Si además los metales están mezclados con materiales cerámicos como fritas o arcillas, se produce una separación por su diferente densidad, impidiendo su correcta aplicación mediante las técnicas habitualmente empleadas en la producción de baldosas cerámicas (aerografía, campana, filera, etc.).

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

A lo largo de la invención y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra “comprende” incluye el caso “consiste en”. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

La presente invención es una composición cerámica para obtener efectos metálicos en soportes cerámicos tras un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1280 \text{ }^\circ\text{C}$, que comprende polvo de Si, partículas de frita con una temperatura de fluidez

comprendida entre 1185 °C y 1300 °C que impide la reactividad del polvo de Si durante la cocción, y una parte líquida.

5 La utilización de polvo de Si metal en esta composición cerámica evita la sedimentación o disgregación de las partículas metálicas cuando se encuentran en una suspensión líquida, debido a que la densidad del polvo de Si metal es menor de 3 g/cm³ y por lo tanto similar a los materiales cerámicos. Otros metales tienen densidades superiores a 3 g/cm³ (en torno a 7 g/cm³) por lo que sedimentan o se disgregan de los materiales cerámicos cuando están en suspensión acuosa.

10

El uso de partículas de frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C evita la reacción de oxidación del Si con los materiales cerámicos, por ejemplo un esmalte cerámico, durante la cocción y, por lo tanto, no se produce la oxidación del metal, consiguiéndose el efecto metálico deseado sobre el soporte cerámico.

15

El término "soporte cerámico" tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a toda superficie plana o con relieve consistente en una mezcla de arcillas y/o materiales cerámicos (fritas, silicatos, feldespatos, óxidos, etc.) conformada mediante las técnicas habituales en el sector cerámico como prensa, laminado o extrusión, entre otras, que puede estar esmaltada o sin esmaltar así como cruda o sometida a un ciclo de cocción.

20

Así, la presente invención comprende polvo de Si metal con un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 500 micrómetros, preferentemente entre 75 micrómetros y 250 micrómetros, una frita o mezcla de fritas con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C y una parte líquida.

25

Según la presente invención el contenido de polvo de Si está comprendido entre 10% y 45% en peso, preferentemente entre 15% y 30%, respecto de la parte sólida total, es decir, la suma de polvo de Si y frita o fritas. Por su parte en la composición cerámica objeto de la invención el contenido de la frita o mezcla de fritas está comprendido entre 55% y 90% en peso, preferentemente entre 70% y 85%, respecto de la parte sólida total, es decir, la suma de polvo de Si y la mezcla de frita o fritas. Asimismo la frita o mezcla de fritas tiene un tamaño de partícula comprendido entre 10 micrómetros y 500 micrómetros, preferentemente entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.

35

Adicionalmente la composición de la frita o mezcla de fritas comprende SiO₂ en un porcentaje en peso entre 50% y 65%, Al₂O₃ en un porcentaje en peso entre 15% y 25%,

Na₂O en un porcentaje en peso entre 2% y 8%, K₂O en un porcentaje en peso entre 2% y 8%, CaO en un porcentaje en peso entre 6% y 15% y MgO en un porcentaje en peso entre 1% y 4%.

5 La parte líquida según la presente invención está formada por disolventes y aditivos que se seleccionan en función de la técnica de deposición de la composición cerámica. En este sentido los disolventes se seleccionan del grupo que comprende agua, disolventes de polaridad baja, disolventes de polaridad media y disolventes de polaridad alta. Por su parte los aditivos se seleccionan del grupo que comprende agentes dispersantes,
10 agentes ligantes, agentes espesantes, agentes antisedimentantes, agentes nivelantes, agentes humectantes, agentes reticulantes, agentes antiespumantes, agentes coalescentes o bien mezcla de ellos.

Un aspecto de la presente invención incluye que la parte líquida es un esmalte o
15 barbotina cerámica, es decir, consiste en una suspensión de agua, aditivos y componentes habitualmente utilizados en este tipo de composiciones (fritas, arcillas, feldespatos, silicatos, óxidos, pigmentos, carbonatos, nitratos, etc.).

La presente invención contempla un procedimiento de aplicación de la composición
20 cerámica que comprende los siguientes pasos:

1º. El polvo de Si, la frita o mezcla de fritas y la parte líquida se mezclan para conseguir una composición cerámica homogénea y estable.

2º. La composición cerámica se aplica sobre un soporte cerámico con un gramaje
25 comprendido entre 75 g/m² y 1000 g/m², preferentemente entre 300 g/m² y 650 g/m².

3º. El conjunto soporte cerámico y composición cerámica aplicada se someten a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 1.000 °C y 1280 °C.

4º. La pieza cerámica resultante de la cocción se somete a un pulido o desbastado de la
30 superficie.

El procedimiento de aplicación según la presente invención se realiza sobre un soporte cerámico crudo o cocido, es decir, que se ha sometido a una cocción del mismo previamente a la aplicación de la composición cerámica objetivo de la invención. Asimismo el soporte cerámico puede estar esmaltado y/o decorado.

35

De acuerdo con la presente invención, la aplicación de la composición cerámica se realiza mediante las técnicas habitualmente utilizadas en el sector cerámico. Ejemplos de

estas técnicas, a título enunciativo pero no limitativo, incluye aerografía, filera, campana, serigrafía, flexografía y huecograbado. En definitiva la composición cerámica objeto de invención funciona en cualquiera de las tipologías de cocción y soporte cerámico existentes como monococción, bicocción, porcelánico, porosa, gres, tercer fuego y cuarto fuego.

Una realización preferente de la presente invención es una composición cerámica que comprende:

- 15% - 30% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 70% - 85% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Parte líquida formulada para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de filera, con una viscosidad entre 30 y 40 segundos en Copa Ford de 4 mm.

Seguidamente la composición cerámica se aplica con un gramaje de 500 g/m² mediante la técnica de filera sobre un soporte cerámico de porcelánico esmaltado crudo y decorado. Posteriormente el conjunto de soporte cerámico con la aplicación de la composición cerámica se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1195 °C. Finalmente se realiza un pulido de la superficie de la pieza cerámica resultante de la cocción.

Otra realización preferente de la presente invención es una composición cerámica que comprende:

- 15% - 30% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 70% - 85% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Parte líquida formulada para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de aerografía, con una viscosidad entre 20 y 30 segundos en Copa Ford de 4 mm.

Seguidamente la composición cerámica se aplica con un gramaje de 400 g/m² mediante la técnica de aerografía sobre un soporte cerámico de porosa esmaltado y crudo. Posteriormente el conjunto de soporte cerámico con la aplicación de la composición cerámica se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1125 °C.

Finalmente se realiza un pulido de la superficie de la pieza cerámica resultante de la cocción.

Asimismo la presente invención contempla otro procedimiento de aplicación de la
5 composición cerámica que comprende:

1°. El polvo de Si, la frita o mezcla de fritas y la parte líquida se mezclan para conseguir una composición homogénea y estable.

2°. La composición cerámica se somete a un secado para obtener partículas del tipo escamas, pellets o atomizados.

10 3°. La composición cerámica en forma de escamas, pellets o atomizados se somete a un proceso de conformado mediante prensa, extrusión o laminado. Para ello las escamas, pellets o atomizados se mezclan con los materiales habitualmente utilizados en el conformado de soportes cerámicos como fritas, arcillas, feldespatos, óxidos, pigmentos, etc.

15 4°. La pieza cerámica conformada se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 1000 °C y 1280 °C.

5°. La pieza cerámica resultante de la cocción se somete a un pulido o desbastado de la superficie.

20 EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

25 **Ejemplo 1.**

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso de sólidos):

- 25% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 30 • 75% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Disolventes y aditivos seleccionados para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de filera, con
35 una viscosidad de entre 30 y 40 segundos en Copa Ford de 4 mm.

La composición cerámica resultante se aplicó mediante la técnica de filera sobre un soporte cerámico de porcelánico crudo, esmaltado y decorado. El gramaje de aplicación

fue de 500 g/m². Seguidamente la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1195 °C. Una vez cocida se realizó un pulido obteniéndose una baldosa cerámica con efecto metálico.

5 **Ejemplo 2.**

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso de sólidos):

- 20% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 10 • 80% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- Disolventes y aditivos seleccionados para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de aerografía,
15 con una viscosidad de entre 20 y 30 segundos en Copa Ford de 4 mm.

La composición cerámica resultante se aplicó mediante la técnica de aerografía sobre un soporte cerámico de porosa esmaltado crudo. El gramaje de aplicación fue de 400 g/m². Seguidamente la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1125 °C. Una vez cocida se realizó un pulido obteniéndose una
20 baldosa cerámica con efecto metálico.

Ejemplo 3.

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso de sólidos):

- 25 • 25% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
- 75% de una mezcla de dos fritas con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 ° C y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- 30 • Disolventes y aditivos seleccionados para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la aplicación mediante la técnica de filera, con una viscosidad de entre 30 y 40 segundos en Copa Ford de 4 mm.

La composición cerámica resultante se aplicó mediante la técnica de filera sobre un soporte cerámico de porcelánico crudo, esmaltado y decorado. El gramaje de aplicación
35 fue de 350 g/m². Seguidamente la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1195 °C. Una vez cocida se realizó un pulido obteniéndose una baldosa cerámica con efecto metálico.

Ejemplo 4.

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso total de la composición cerámica):

- 5 • 9% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 60 micrómetros y 500 micrómetros.
- 11% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C y un tamaño de partícula comprendido entre 65 micrómetros y 500 micrómetros.
- 10 • 80% de una barbotina cerámica para porcelánico formulada para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para la obtención de escamas.

La mezcla de los tres componentes (polvo de Si, frita y parte líquida en forma de barbotina cerámica) se sometió a un proceso de secado y obtención de escamas con un tamaño de partícula comprendido entre 600 micrómetros y 4000 micrómetros. Las
15 escamas obtenidas se sometieron a un proceso de prensado previa mezcla con los materiales habitualmente utilizados en el prensado de soportes cerámicos. A continuación la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción con una temperatura máxima de 1195 °C. Finalmente se realizó un pulido obteniendo una baldosa cerámica con efecto metálico.

20

Ejemplo 5.

Se preparó una composición cerámica que comprende (expresado como porcentaje en peso total de la composición cerámica):

- 25 • 9% de polvo de Si con un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- 11% de una frita con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C y un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 300 micrómetros.
- 30 • 80% de un esmalte cerámico para porcelánico formulado para conseguir una suspensión de la composición cerámica apta para su aplicación mediante la técnica de aerografía, con una viscosidad de entre 20 y 30 segundos en Copa Ford de 4 mm.

La composición cerámica resultante se aplicó mediante la técnica de aerografía sobre un soporte cerámico de porcelánico crudo y esmaltado. El gramaje de aplicación fue de 500
35 g/m². Seguidamente la pieza cerámica resultante se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1195 °C. Una vez cocida se realizó un pulido obteniéndose una baldosa cerámica con efecto metálico.

REIVINDICACIONES

1. Una composición cerámica destinada a la obtención de efectos metálicos en soportes cerámicos que comprende:
 - 5 a. Polvo de Si metal con un tamaño de partícula comprendido entre 45 micrómetros y 500 micrómetros, preferentemente entre 75 micrómetros y 250 micrómetros.
 - b. Una frita o mezcla de fritas con una temperatura de fluidez comprendida entre 1185 °C y 1300 °C.
 - 10 c. Una parte líquida.
2. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde el porcentaje en peso de polvo de Si está comprendido entre 10% y 45%, preferentemente, entre 15% y 30%, respecto de la parte sólida total.
3. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde el porcentaje en peso de la frita o mezcla de fritas está comprendido entre 55% y 90%, preferentemente entre 70% y 85%, respecto de la parte sólida total.
- 15 4. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la frita o mezcla de fritas tiene un tamaño de partícula comprendido entre 10 micrómetros y 500 micrómetros, preferentemente entre 45 micrómetros y 250 micrómetros.
- 20 5. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la composición de la frita o mezcla de fritas comprende SiO₂ en un porcentaje en peso entre 50% y 65%, Al₂O₃ en un porcentaje en peso entre 15% y 25%, Na₂O en un porcentaje en peso entre 2% y 8%, K₂O en un porcentaje en peso entre 2% y 8%, CaO en un porcentaje en peso entre 6% y 15% y MgO en un porcentaje en peso entre 1% y 4%.
- 25 6. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la parte líquida comprende disolventes y aditivos.
7. La composición cerámica según la reivindicación 6 donde los disolventes se seleccionan del grupo que comprende agua, disolventes de polaridad baja, disolventes de polaridad media y disolventes de polaridad alta.
- 30 8. La composición cerámica según la reivindicación 6 donde los aditivos se seleccionan del grupo que comprende agentes dispersantes, agentes ligantes, agentes espesantes, agentes antisedimentantes, agentes nivelantes, agentes humectantes, agentes reticulantes, agentes antiespumantes, agentes coalescentes o bien mezcla de ellos.
- 35 9. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la parte líquida es un esmalte o barbotina cerámica.

10. Un procedimiento de aplicación de la composición cerámica según la reivindicación 1 que comprende los siguientes pasos:
- a. El polvo de Si, la frita o mezcla de fritas y la parte líquida se mezclan para conseguir una composición homogénea y estable.
 - 5 b. La composición cerámica se aplica sobre un soporte cerámico en un gramaje comprendido entre 75 g/m^2 y 1000 g/m^2 , preferentemente entre 300 g/m^2 y 650 g/m^2 .
 - c. El conjunto soporte cerámico y composición cerámica aplicada se someten a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida
10 entre $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1280 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - d. La pieza cerámica resultante de la cocción se somete a un pulido o desbastado de la superficie.
11. El procedimiento de aplicación según la reivindicación 10 donde el soporte cerámico está crudo o cocido.
- 15 12. El procedimiento de aplicación según la reivindicación 10 donde el soporte cerámico está esmaltado y/o decorado.
13. El procedimiento de aplicación según la reivindicación 10 donde la aplicación se realiza mediante las técnicas habitualmente utilizadas en el sector cerámico como aerografía, filera, campana, serigrafía, flexografía y huecograbado, entre otras.
- 20 14. Un procedimiento de aplicación según la reivindicación 1 que comprende los siguientes pasos:
- a. El polvo de Si, la frita o mezcla de fritas y la parte líquida se mezclan para conseguir una composición homogénea y estable.
 - b. La composición cerámica se somete a un secado para obtener
25 partículas del tipo escamas, pellets o atomizados.
 - c. La composición cerámica en forma de escamas, pellets o atomizados se somete a un proceso de conformado mediante prensa, extrusión o laminado.
 - d. La pieza cerámica conformada se somete a un ciclo de cocción a una
30 temperatura máxima comprendida entre $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1280 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - e. La pieza cerámica resultante de la cocción se somete a un pulido o desbastado de la superficie.